

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**BEST AVAILABLE COPY**

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KOCHER, Klaus-Peter  
DaimlerChrysler AG  
Intellectual Property Management  
FTP - C106  
D-70546 Stuttgart  
ALLEMAGNE

FTP	
Eng.	- 6. Okt. 2000
UT.	
z. Erledigung	FTP/E FTP/R FTP/V
Erst	

Date of mailing (day/month/year)

28 September 2000 (28.09.00)

Applicant's or agent's file reference

P033547/WO/1

### IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP00/01914

International filing date (day/month/year)

04 March 2000 (04.03.00)

Priority date (day/month/year)

23 March 1999 (23.03.99)

Applicant

DAIMLERCHRYSLER AG et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 28 September 2000 (28.09.00) under No. WO 00/56452

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

**BEST AVAILABLE COPY**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

## PCT

An:

Kocher, Klaus-Peter  
DAIMLERCHRYSLER AG  
Intellectual Property Management  
FTP - C106  
D-70546 Stuttgart  
ALLEMAGNE

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

FTP
Eing.: <span style="float: right; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">23. März 2001</span>
UT.,
<small>7. Erfindung</small>

Absenddatum (Tag/Monat/Jahr)	22.03.2001
FTP/S	

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
P033547/WO/1

**WICHTIGE MITTEILUNG**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP00/01914

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)  
04/03/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  
23/03/1999

Anmelder  
DAIMLERCHRYSLER AG

*Soll nationalisiert werden?*

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

#### 4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Michaleczek, N

Tel. +49 89 2399-7254



**BEST AVAILABLE COPY**

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01914

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES

IPK 7 B01J37/34 C25D5/18 H01M4/88 B01D53/94

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C25D H01M B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EP0-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 273 624 A (LAITINEN HERBERT A ET AL) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 24 Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 50 ---	1, 9, 15, 16
X	EP 0 106 197 A (IBM) 25. April 1984 (1984-04-25) Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 6 ---	1, 9
A	DE 195 32 170 A (PPV VERWALTUNGS AG) 6. März 1997 (1997-03-06) ---	
A	US 5 326 454 A (ENGELHAUPT DARELL E) 5. Juli 1994 (1994-07-05) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

**BEST AVAILABLE COPY**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

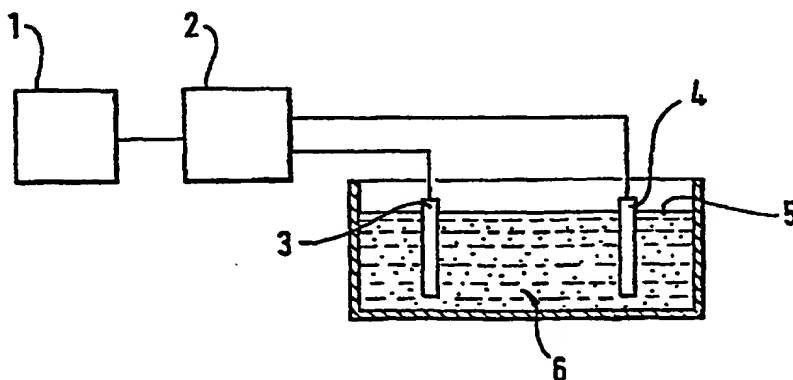
PCT/JP 00/01914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4273624 A	16-06-1981	US 4378406 A	29-03-1983
EP 0106197 A	25-04-1984	US 4490219 A	25-12-1984
		JP 59073050 A	25-04-1984
DE 19532170 A	06-03-1997	NONE	
US 5326454 A	05-07-1994	US 5853897 A	29-12-1998
		US 5817422 A	06-10-1998

**BEST AVAILABLE COPY**

**PCT**ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation 7 :</b> <b>B01J 37/34, C25D 5/18, H01M 4/88, B01D 53/94</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 00/56452</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 28. September 2000 (28.09.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/01914 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 4. März 2000 (04.03.00) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 12 896.0      23. März 1999 (23.03.99)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BERGINGER, Andreas [DE/DE]; Schorrenweg 16, D-87448 Hegge (DE). BRITZ, Peter [DE/DE]; Lindenstrasse 37, D-73230 Kirchheim (DE). DAHLHOFF, Ellen [DE/DE]; Martinstrasse 18, D-89134 Blaustein (DE). HÖLDERLICH, Wolfgang [DE/DE]; Mannheimer Strasse 18C, D-67227 Frankenthal (DE). SCHNEIDER, Martin [DE/DE]; Zellerstrasse 10, D-73275 Ohmden (DE). STÄB, Gabriele [DE/DE]; Watzmannstrasse 20, D-71067 Sindelfingen (DE). URBAN, Peter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 5, D-92224 Amberg (DE). <b>(74) Anwälte:</b> KOCHER, Klaus-Peter usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP - C106, D-70546 Stuttgart (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING A CATALYST**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORS**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing a catalyst. Catalytically active material is electrochemically deposited onto a substrate, whilst the substrate is immersed in an electrolyte containing the catalytically active material. A voltage is applied between the substrate and a counter-electrode, whereby the catalytically active material is deposited onto a metal substrate whilst the substrate which is to be coated is subjected to current or voltage pulses of a predetermined amplitude and/or frequency, and whereby the catalytically active material is directly and immovably fixed to the substrate.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, wobei katalytisch aktives Material elektrochemisch auf einem Substrat abgeschieden wird, indem das Substrat in einen Elektrolyten getaucht wird, welcher das katalytisch aktive Material enthält und Spannung zwischen dem Substrat und einer Gegenelektrode angelegt wird, wobei das katalytisch aktive Material auf einem Metallsubstrat abgeschieden wird, indem das zu beschichtende Substrat mit Strom- oder Spannungspulsen vorgegebener Amplitude und/oder Frequenz beaufschlagt wird und wobei das katalytisch aktive Material unmittelbar mit dem Substrat fest verbunden wird.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators.

Aus der Offenlegung JP-A-08 134 682 ist ein Elektroplattierverfahren zur Beschichtung eines metallischen Substrats mit einer glatten Edelmetallschicht beschrieben, bei dem ein eisenhaltiges Substrat mit einem Platinüberzug versehen wird. Aus der Patentschrift DE 197 32 170 C2 ist ein Verfahren bekannt, ein keramisches SiC-Substrat örtlich selektiv mit einem Platinüberzug zu überziehen, dessen Oberfläche sich der rauhen Keramikoberfläche anpaßt, indem eine Gleichspannung zwischen das Substrat und eine Gegenelektrode angelegt wird. Das beschichtete Substrat wird anschließend bei erhöhter Temperatur über 400°C behandelt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Substrates anzugeben, welches die Abscheidung eines Edelmetalls mit großer Oberfläche und guter Haftfestigkeit auf einem Substrat ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs gelöst.

Erfindungsgemäß wird eine Schicht aus katalytisch aktivem metallischem Material mittels elektrochemischer Abscheidung auf einem Metallsubstrat abgeschieden, wobei das Substrat in einen Elektrolyten getaucht ist, welcher das katalytisch aktive metallische Material enthält und

Spannung zwischen dem Substrat und einer Gegenelektrode angelegt wird, wobei zwischen Substrat und Gegenelektrode eine elektrische Gleichspannung angelegt wird, der eine Wechselspannung überlagert ist, und das katalytisch aktive Material als poröse oder unzusammenhängende Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird.

Besonders vorteilhaft ist, das Substrat an seiner zu beschichtenden Oberfläche vor der Abscheidung mit einer vorgegebenen Oberflächenrauigkeit zu versehen, wobei die Oberflächenrauigkeit bevorzugt im Bereich von 0,3  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  liegt. Ein weiterer bevorzugter Bereich der Oberflächenrauigkeit liegt zwischen 0,3  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$ . Günstigerweise wird die Oberflächenrauigkeit durch thermische und/oder mechanische und/oder chemische Behandlung erzeugt.

Das katalytisch aktive Material ist bevorzugt aus Metallclustern mit einem Durchmesser zwischen 2 nm bis 1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 2 nm bis 300 nm, gebildet.

Der besondere Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß die Abscheidung von katalytisch aktiven Schichten mit sehr großer Oberfläche und relativ geringem Gehalt an katalytisch aktivem Material gelingt. Die Schichten weisen eine gute Haftfestigkeit auf und sind auch im Dauereinsatz bei hohen Temperaturen stabil.

Bevorzugte katalytisch aktive Materialien sind Edelmetalle. Ein günstiges katalytisch aktives Material ist Platin. Eine bevorzugte Gegenelektrode wird durch platinisiertes Titanblech gebildet. Eine weitere bevorzugte Gegenelektrode besteht aus platinisiertem Nickel.

In einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung gelingt die Abscheidung von Platin in

unterschiedlicher Morphologie. Dadurch werden Katalysatoren bereitgestellt, die unterschiedliche Selektivitäten für eine Stoffumsetzung aufweisen. So gelingt die Herstellung eines bevorzugten Platinkatalysators für einen Reformierungsreaktor, der trotz hoher Kohlenmonoxidkonzentration in einem  $H_2/CO$ -Gemisch im Betrieb eine kontinuierlich hohe Aktivität für die Wasserstoffumsetzung aufweist.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den weiteren Ansprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

Fig.1 eine Prinzipdarstellung eines Aufbaus zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 schematisch einen Schnitt durch eine beschichtete Oberfläche,

Fig. 3 a, b zwei Aufnahmen mit einem Raster-Elektronenmikroskop von der Oberfläche eines Katalysators mit dendritischen Platin-Clustern,

Fig. 4 eine Aufnahme mit einem Raster-Elektronenmikroskop von der Oberfläche eines Katalysators mit kugelförmigen Platin-Clustern,

Fig. 5 a, b zwei Aufnahmen mit einem Raster-Elektronenmikroskop von der Oberfläche eines Katalysators mit dendritischen Platin-Clustern vor (Fig. 5a) und nach (Fig. 5b) einem Langzeitversuch,

Fig. 6 a, b einen Vergleich von rauhen (Fig. 6a) und glatten (Fig. 6b) Oberflächenprofilen von Stahlsubstraten vor der Beschichtung mit Katalysatormaterial,

Fig. 7 eine Meßkurve zum Wasserstoffumsatz eines Katalysators mit kugelförmigen Platin-Clustern in CO-haltiger Atmosphäre und

Fig. 8 eine Meßkurve zum Wasserstoffumsatz eines Katalysators mit dendritischen Platin-Clustern in CO-haltiger Atmosphäre zeigt.

In der Fig. 1 ist eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Ein Funktionsgenerator 1 erzeugt eine modulierte Spannung, welche in einem Verstärker 2 verstärkt wird und zwischen eine Anode 3 und ein zu beschichtendes Substrat 4 in einem Abscheidebad 5 gelegt wird. Dabei wird vorzugsweise eine Gleichspannung  $V_{dc}$  mit einer Wechselspannung  $V_{ac}$  überlagert. Die Summenspannung von Gleichspannung  $V_{dc}$  und Wechselspannung  $V_{ac}$  wird im folgenden auch als modulierte Spannung  $V_m$  bezeichnet. Die Wechselspannung ist günstigerweise sinusförmig, kann aber auch andere Formen annehmen, etwa Sägezahn- oder Rechteckform.

Das katalytisch aktive Material 6 wird als Cluster auf dem Substrat 4 abgeschieden. Die Cluster können gemäß der Erfindung unterschiedliche Formen aufweisen, die durch die Abscheideparameter vorgebar sind. Das mit katalytisch aktivem Material 6 beschichtete Substrat 4 bildet dann den Katalysator.

Die Gleichspannung  $V_{dc}$  ist bevorzugt mindestens so groß wie das Abscheidepotential des katalytisch aktiven Materials 6 auf dem Substrat 4, besonders bevorzugt höchstens 50% größer. Der genaue Wert der Gleichspannung  $V_{dc}$  ist abhängig von den verwendeten Konstituenten und Verfahrensbedingungen und kann z.B. für unterschiedlich vorbehandelte Substrate verschiedene Werte annehmen, die üblicherweise jedoch nicht stark voneinander abweichen. Bei der Abscheidung von Mischsystemen als katalytisch



aktives Material ist es möglich, daß die bevorzugte Gleichspannung  $V_{dc}$  auch unterhalb dieses Abscheidepotentials liegen kann.

Als ein besonders günstiges Substrat wird Edelstahl, besonders Cr-Ni-Stahl 1.4541 oder Cr-Ni-Stahl 1.4571 oder Cr-Al-Stahl 1.4767 verwendet. Es ist zweckmäßig, das Substrat vor der Beschichtung sandzustrahlen oder auf andere Art aufzurauen, z.B. chemisch, und alkalisch zu entfetten. Dies verbessert die Haftung des katalytisch aktiven Materials 6 auf dem Substrat 4.

In einer bevorzugten Ausführung weist die Wechselspannung  $V_{ac}$  einen maximalen Spannungshub  $V_{PP}$  zwischen Minimum und Maximum auf, der geringer ist als die Gleichspannung  $V_{dc}$ , so daß insgesamt das Vorzeichen der Summenspannung zwischen Substrat 4 und Gegenelektrode 3 nicht wechselt.

Der Strom zwischen Substrat 4, welches bei der Abscheidung als Kathode dient, und Anode 3 wird registriert und dient nach dem Faradayschen Gesetz als Maß zur Bestimmung der abgeschiedenen Menge des katalytisch aktiven Materials 6, welches im Abscheidebad enthalten ist, wobei zweckmäßigerweise Strombeiträge eliminiert werden, die aufgrund der Modulation zum Aufbau und Abbau der elektrolytischen Doppelschicht fließen, da diese nicht von der Reduktion oder Oxidation von Kationen bzw. Anionen herrühren.

Bevorzugt werden Edelmetalle zur Herstellung des Katalysators abgeschieden. Es können aber auch Mischungen von Edelmetallen abgeschieden werden. Eine günstige, preiswerte Anode ist platinisiertes Titan statt einer üblichen Opferanode aus massivem Platin, welche besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann, falls Platin als katalytisch aktives Material abgeschieden werden soll. Es sind jedoch auch andere Edelmetalle und

auch andere Metalle in dieser erfinderischen Weise abscheidbar.

Die modulierte Spannung kann in der Frequenz und/oder in der Amplitude  $V_{PP}$  und/oder im Spannungs-Offsetwert  $V_{dc}$  eingestellt werden, um für das aktuelle System die Abscheidparameter zu optimieren. Die Werte beeinflussen sowohl die Größe der Cluster, welche auf der metallischen Kathode abgeschieden werden als auch deren Morphologie. Die Cluster auf dem Substrat 4 stellen insgesamt eine große aktive Oberfläche für katalytische Reaktionen zur Verfügung. Für verschiedene Einsatzzwecke kann durch geeignete Wahl der Abscheidparameter und der Beschichtungsdauer jeweils die optimale Clustergröße eingestellt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, die Oberfläche des zu beschichtenden Substrates 4 vor der Beschichtung aufzurauen, etwa durch Beizen oder Sandstrahlen. Auch andere Methoden zur Erhöhung der Oberflächenrauigkeit sind möglich. Dies ist in Fig. 2 anhand einer schematischen Seitenansicht einer beschichteten Oberfläche dargestellt. Ein Substrat 4 weist eine aufgerauhte Oberfläche 4.1 auf, auf der kugelförmige Metallcluster 6.1 in Vertiefungen angeordnet sind. Die Metallcluster 6.1 können auch an den Spitzen oder Flanken der Aufrauhungen abgelagert sein.

Die erhöhte Oberflächenrauigkeit hat den Vorteil, daß abgeschiedene Cluster 6.1 besser an der Substratoberfläche haften und ein unerwünschtes Zusammenlaufen der Cluster 6.1 unterbunden wird. Es bildet sich eine katalytisch aktive Schicht aus einzelnen Clustern 6.1, wobei die Schicht vorzugsweise nicht geschlossen ist, sondern aus isolierten Clustern 6.1 gebildet ist.

Bevorzugt liegt die Oberflächenrauigkeit zwischen 0,3  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 0,3  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$ . Durch die feinverteilten Cluster 6.1 bildet sich eine große aktive Oberfläche. Ein weiterer Vorteil ist, daß die erhöhte Oberflächenrauigkeit selbst noch zur Vergrößerung der Oberfläche des Substrats 4 und damit auch der chemisch aktiven Oberfläche beiträgt. Gleichzeitig können die Cluster 6.1 sehr klein sein, so daß insgesamt nur eine geringe Menge des teuren katalytisch aktiven Materials 6 abgeschieden werden muß, aber der Katalysator sich gleichzeitig durch eine hohe katalytische Aktivität auszeichnet.

Die Haftung der metallischen Cluster 6.1 auf der Substratoberfläche 4.1 ist sehr gut. Dadurch wird die Katalysatorschicht erosionsbeständiger.

Ein besonderer Vorteil gegenüber üblichen Katalysatorschichten besteht darin, daß gemäß der Erfindung ein guter Wärmeübergang von der Katalysatorschicht zum Substrat 4 möglich ist, da metallische Cluster 6.1 mit einem metallischen Substrat 4 verbunden sind. Im Gegensatz dazu sind bekannte, übliche Katalysatorschichten z.B. mit geträgerten Katalysatormaterialien hergestellt, wobei keramische Trägerpartikel mit einem Edelmetall beschichtet sind. Dort ist der Wärmeübergang zwischen katalytisch aktivem Edelmetall und einem Substrat deutlich schlechter, da die dazwischen angeordneten Keramikpartikel nur eine geringe Wärmeleitung aufweisen. Zusätzlich kann bei einem erfindungsgemäß hergestellten Katalysator auch auf übliche Haftvermittlerschichten verzichtet werden, die die Wärmeübergangseigenschaften zwischen katalytisch aktivem Material 6, 6.1 und Substrat 4 zusätzlich verschlechtern.

Ein erfindungsgemäß beschichtetes Substrat 4 ist daher besonders für den Einsatz als Oxidationskatalysator zur

Abgasbehandlung in Brennstoffzellensystemen geeignet. Ein weiterer günstiger Einsatz ist bei verschiedenen heterogen katalysierten Prozessen zu sehen. Besonders vorteilhaft ist der erfindungsgemäße Katalysator und das erfindungsgemäße Verfahren bei Abgaskatalysatoren für Fahrzeuge.

Fig. 3 zeigt Aufnahmen mit einem Raster-Elektronenmikroskop von bevorzugten Katalysatoren mit dendritischen Platin-Clustern (Fig. 3a, 3b), sowie mit Rhodium-Clustern, die im wesentlichen dendritische Form haben.

Die Abscheidung von dendritischen Platin-Clustern auf einem Edelstahlsubstrat erfolgt bevorzugt, indem eine Gleichspannung  $V_{dc}$  von 1,4 Volt mit einer Wechselspannung  $V_{ac}$  mit  $V_{PP}=0,75$  Volt (Spannungshub Spitze-Spitze) überlagert und die modulierte Spannung zwischen ein Edelstahlsubstrat und eine Gegenelektrode gelegt wird. Die Frequenz der Wechselspannung  $V_{ac}$  liegt bei 10 Hz. Als Elektrolyt wird Platinsäure, insbesondere Hexachloroplatinsäure, verwendet mit einem Platingehalt von 0,1 g/l. Die Abscheidung erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur.

Die Platin-Cluster zeigen ein dendritisches Wachstum, es sind keine kugelförmigen Platin-Cluster zu beobachten. Der bevorzugte Katalysator zeigt eine hohe Aktivität bei der Wasserstoffumsetzung auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid, wobei gleichzeitig auch Kohlenmonoxid mit guter Ausbeute umgesetzt wird.

Bei dem gewählten System gelingt die Abscheidung von dendritischen Platin-Clustern für Frequenzen zwischen 5 und 15 Hz und einer Wechselspannung  $V_{ac}$  mit einem Spannungshub  $V_{PP}$  zwischen 0,3-1 Volt.

Ein weiterer bevorzugter Katalysator wird durch Abscheidung von Rhodium auf Edelstahl, bevorzugt aus Edelstahlblech 1.4541 oder 1.4571 oder 1.4767 hergestellt. Es können auch Mischkatalysatoren von Platin auf diese Weise abgeschieden werden oder Katalysatoren mit Mischungen von Edelmetallen und/oder katalytisch aktiven Materialien, wie z.B. PtRh, PtRu, PdPt.

Eine Abscheidung gelingt aus einer Lösung von 0,2 g/l Rhodium in 0,1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur mit einer Gleichspannung  $V_{dc}$  von 1,4-1,6 Volt und einer überlagerten Wechselspannung  $V_{ac}$  mit  $V_{PP}=1$  Volt (Amplitude Spitze-Spitze) und einer Frequenz von 10 Hz. Die Ausbildung von dendritischem Wachstum der Cluster läßt sich noch durch eine Variation der Spannungsparameter verbessern.

Ein solcher Katalysator zeigt eine gute Aktivität für Methanol. Ein solcher Katalysators ist daher besonders für den Einsatz in methanolbetriebenen Brennstoffzellenfahrzeugen geeignet, besonders bevorzugt in katalytischen Brennern.

In Fig. 4 ist eine Aufnahme mit einem Raster-Elektronenmikroskop eines weiteren bevorzugten Katalysators mit kugelförmigen Platin-Clustern dargestellt. Die Abscheidung erfolgt mit einer Gleichspannung  $V_{dc}$  von 1,2-1,4 Volt und einer Wechselspannung  $V_{ac}$  mit  $V_{PP}=0,4$  Volt und 100 Hz; das Abscheidebad entspricht ansonsten dem aus Fig. 3.

Für die Abscheidung von kugelförmigen Platin-Clustern wird bei diesem System vorzugsweise eine Wechselspannung  $V_{ac}$  mit Frequenzen von mehr als 50 Hz, vorzugsweise bis 150 Hz verwendet. Die angelegte Gleichspannung  $V_{dc}$  variiert mit der Substratvorbehandlung und ist für die Abscheidung kugelförmiger Cluster im wesentlichen gleich

oder tendenziell etwas geringer als für die Abscheidung dendritischer Cluster.

Fig. 5 zeigt einen Vergleich von Aufnahmen mit einem Raster-Elektronenmikroskop eines Katalysators mit dendritischen Platin-Clustern vor (Fig. 5a) und nach (Fig. 5b) einem Langzeitversuch, bei dem der Katalysator mehr als 200 h bei hoher Temperatur einem  $H_2/CO$ -Gemisch ausgesetzt war. Obwohl hohen Temperaturen von bis zu  $600^\circ C$  ausgesetzt, bleibt die poröse bzw. unzusammenhängende Platinschicht als Katalysator stabil; die Cluster bleiben ortsfest und laufen nicht zusammen. Die erfindungsgemäß abgeschiedene Schicht zeigt, daß sich die Cluster vor und nach einem Dauereinsatz praktisch nicht verändern.

Fig. 6 zeigt einen Vergleich von rauhen (Fig. 6a) und glatten (Fig. 6b) Oberflächenprofilen von Stahlsubstraten, die für die Platinabscheidung verwendet wurden. Die Haftfestigkeit der Platin-Cluster auf dem aufgerauhten Substrat ist gegenüber dem glatten Substrat deutlich verbessert; die Schichten sind wischfest, während die Schichten auf einem unbehandelten, glatten Substrat nicht wischfest sind. Bevorzugt liegt die Oberflächenrauigkeit zwischen  $0,3\ \mu m$  und  $10\ \mu m$ , besonders bevorzugt zwischen  $0,3\ \mu m$  und  $3\ \mu m$ .

Je nach Ausbildung der Cluster ist die katalytische Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators unterschiedlich. Ein bevorzugter Katalysator mit kugelförmigen Platin-Clustern setzt im wesentlichen selektiv Wasserstoff um. Bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid wird der Katalysator vergiftet und zeigt eine stark verringerte Aktivität. Ein solcher Katalysator wird vorzugsweise unter kohlenmonoxid-freien Bedingungen eingesetzt.

Dagegen zeigt ein bevorzugter Katalysator mit dendritischen Platin-Clustern einerseits bei der Wasserstoffumsetzung eine hohe Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid und andererseits hohe Selektivität und hohe Aktivität sowohl für die Wasserstoffumsetzung als auch für die Kohlenmonoxidumsetzung.

In Fig. 7 ist eine Meßkurve zum Wasserstoffumsatz eines bevorzugten Katalysators mit kugelförmigen Platin-Clustern dargestellt. Der Katalysator ist unter normalen Betriebsbedingungen einem  $H_2/CO$ -Gemisch ausgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten sinkt der Wasserstoffumsatz in Gegenwart von CO auf geringe Werte.

Fig. 8 zeigt eine Meßkurve zum Wasserstoffumsatz eines bevorzugten Katalysators mit dendritischen Platin-Clustern. Der Katalysator ist auch hier unter normalen Betriebsbedingungen einem  $H_2/CO$ -Gemisch ausgesetzt. Die Meßkurve zeigt jedoch über mehr als 200 Stunden einen im wesentlichen gleichbleibenden hohen Umsatz von Wasserstoff ebenso wie für Kohlenmonoxid. Der Umsatz kann jeweils noch verbessert werden, da die Betriebsbedingungen nicht optimiert wurden.

Ein erfindungsgemäß hergestellter Katalysator ist besonders erosionsbeständig, und die Herstellung ist gut reproduzierbar. Die Abscheideparameter des katalytisch aktiven Materials auf dem Substrat lassen sich leicht für verschiedene abzuscheidende Materialien durch geeignete Wahl von Gleichspannung  $V_{dc}$ , Wechselspannungsamplitude  $V_{pp}$  und/oder Frequenz optimieren. Die Prozeßkontrolle ist einfach, und die Katalysatoreigenschaften lassen sich durch einfache Modifikationen des Abscheideprozesses reproduzierbar einstellen. Die Materialausbeute ist gut, so daß z.B. für hochaktive Platinkatalysatoren vergleichsweise geringe Mengen des Edelmetalls eingesetzt werden müssen.

Eine bevorzugte Verwendung eines erfindungsgemäß hergestellten Katalysators betrifft die Verwendung in CO-reicher Umgebung, insbesondere in einer Abgasreinigungsanlage in einem Kraftfahrzeug. Eine weitere bevorzugte Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators betrifft dessen Verwendung in einem Brennstoffzellensystem.



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, wobei katalytisch aktives Material elektrochemisch auf einem Substrat (4) abgeschieden wird, indem das Substrat (4) in einen Elektrolyten (5) getaucht wird, welcher das katalytisch aktive Material (6) enthält und Spannung zwischen dem Substrat (4) und einer Gegenelektrode (3) angelegt wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß das katalytisch aktive Material (6, 6.1) auf einem Metallsubstrat (4) abgeschieden wird, indem das zu beschichtende Substrat (4) mit Strom- oder Spannungspulsen vorgegebener Amplitude und/oder Frequenz beaufschlagt wird und wobei das katalytisch aktive Material (6, 6.1) unmittelbar mit dem Substrat (4) fest verbunden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das katalytisch aktive Material (6, 6.1) auf einem metallischen Substrat (4) abgeschieden wird,

daß zwischen Substrat (4) und Gegenelektrode (3) eine elektrische Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) angelegt wird, der eine Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) überlagert ist und

daß das katalytisch aktive Material (6, 6.1) als poröse oder unzusammenhängende Schicht auf dem Substrat (4) abgeschieden wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) mindestens dem Abscheidepotential des katalytisch aktiven Materials (6, 6.1) entspricht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Spannungshub ( $V_{PP}$ ) Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) kleiner als die Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (4) an seiner zu beschichtenden Oberfläche (4.1) vor der Abscheidung mit einer vorgegebenen Oberflächenrauigkeit versehen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenrauigkeit im Bereich von 0,3  $\mu m$  bis 10  $\mu m$  liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material (6) als im wesentlichen kugelförmige Metallcluster (6.1) abgeschieden wird, indem der Wechselspannungsanteil ( $V_{ac}$ ) mit einer Frequenz oberhalb von 50 Hz angelegt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material (6) als im wesentlichen dendritische Metallcluster (6.1) abgeschieden wird, indem der Wechselspannungsanteil ( $V_{ac}$ ) mit einer Frequenz zwischen 5 und 50 Hz angelegt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß als katalytisch aktives Material (6) ein Edelmetall oder eine Mischung von Edelmetallen und/oder katalytisch aktiven Materialien verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Lösung einer Platinverbindung in 0,1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Platingehalt von etwa 0,1 g/l auf einem Edelstahlsubstrat im wesentlichen kugelförmige Platin-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat (4) und Gegenelektrode (3) eine modulierte Spannung aus einer Überlagerung einer Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von etwa 1,3 Volt mit einer Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{PP}$ ) von 0,3-1 Volt und einer Frequenz von 50-100 Hz angelegt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Lösung einer Platinverbindung in 0,1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Platingehalt von etwa 0,1 g/l auf einem Edelstahlsubstrat im wesentlichen dendritische Platin-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat (4) und Gegenelektrode (3) eine modulierte Spannung aus einer Überlagerung einer Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von etwa 1,3 Volt mit einer Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{PP}$ ) von 0,3-1 Volt und einer Frequenz von 5-15 Hz angelegt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer Lösung einer Rhodiumverbindung in 0,1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Rhodiumgehalt von etwa 0,2 g/l auf einem Edelstahlsubstrat (4) im wesentlichen dendritische Rhodium-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat und Gegenelektrode (3) eine Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von 1,4-1,6 Volt angelegt und eine Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{PP}$ ) von

0,3-1,5 Volt und einer Frequenz von 5-15 Hz überlagert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Größe der Platincluster zwischen 2 nm und 1 µm liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Gegenelektrode (3) durch platinisiertes Titan gebildet wird.

15. Katalysator in einem Brennstoffzellensystem, der nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt ist.

16. Katalysator in einem Abgasreinigungssystem in einem Kraftfahrzeug, der nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt ist.

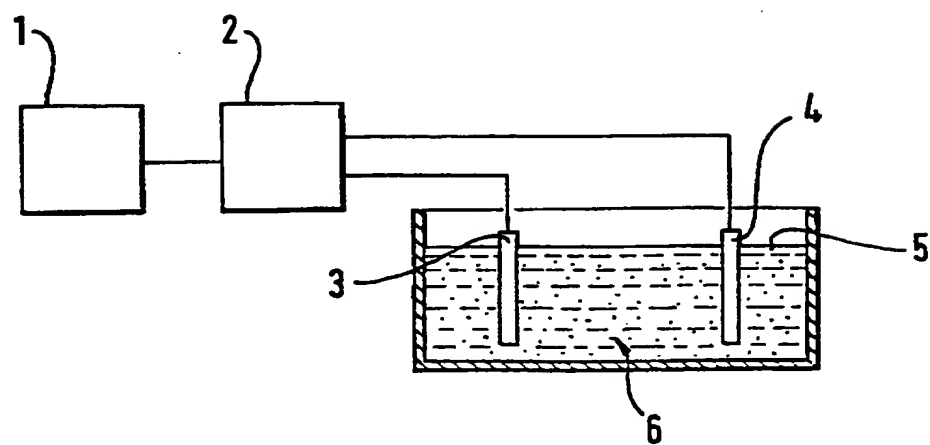


Fig. 1

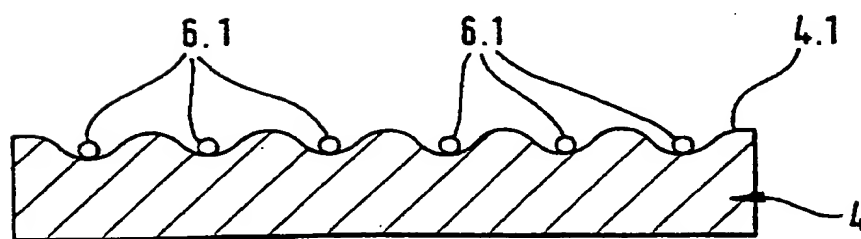


Fig. 2

**BEST AVAILABLE COPY**

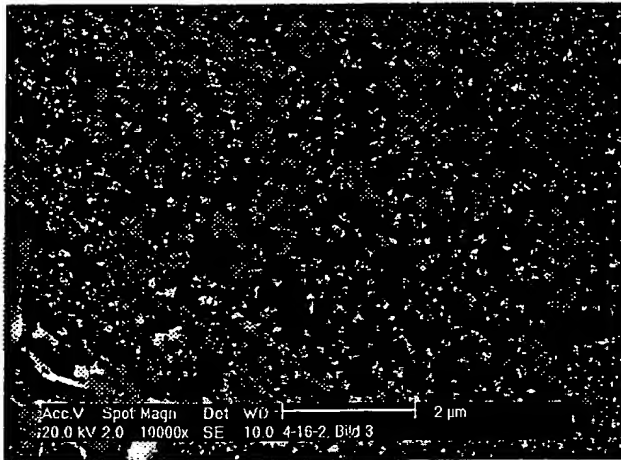


Fig. 3a

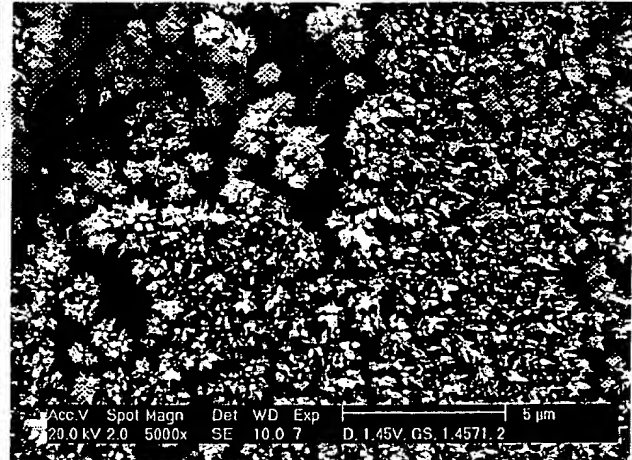


Fig. 3b

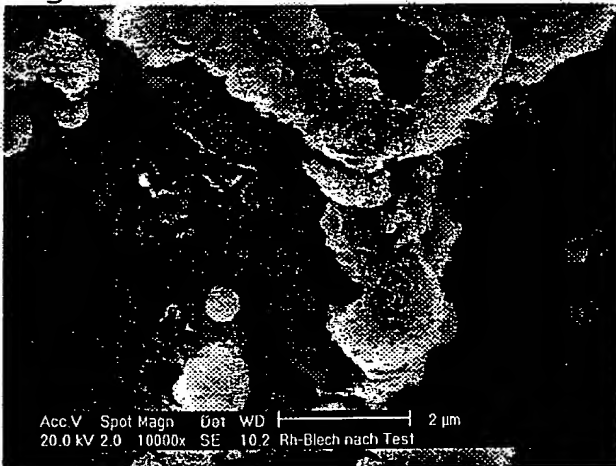


Fig. 3

Fig. 3c

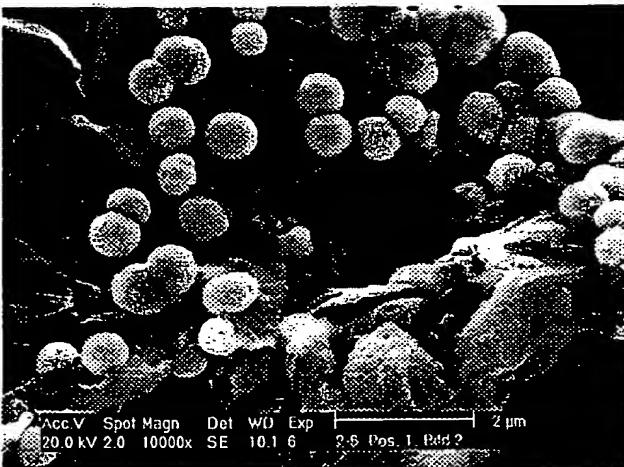


Fig. 4

**BEST AVAILABLE COPY**





Fig. 5a



Fig. 5b

Fig. 5

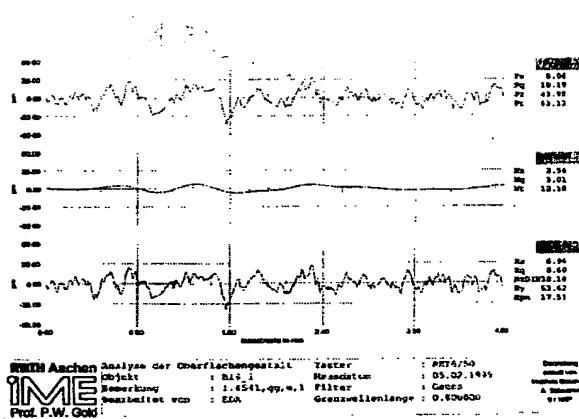


Fig. 6a

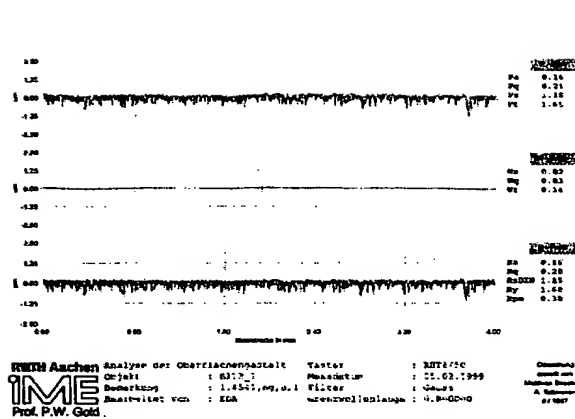


Fig. 6b

Fig. 6

**BEST AVAILABLE COPY**

# Wasserstoffumsatz in Gegenwart von CO

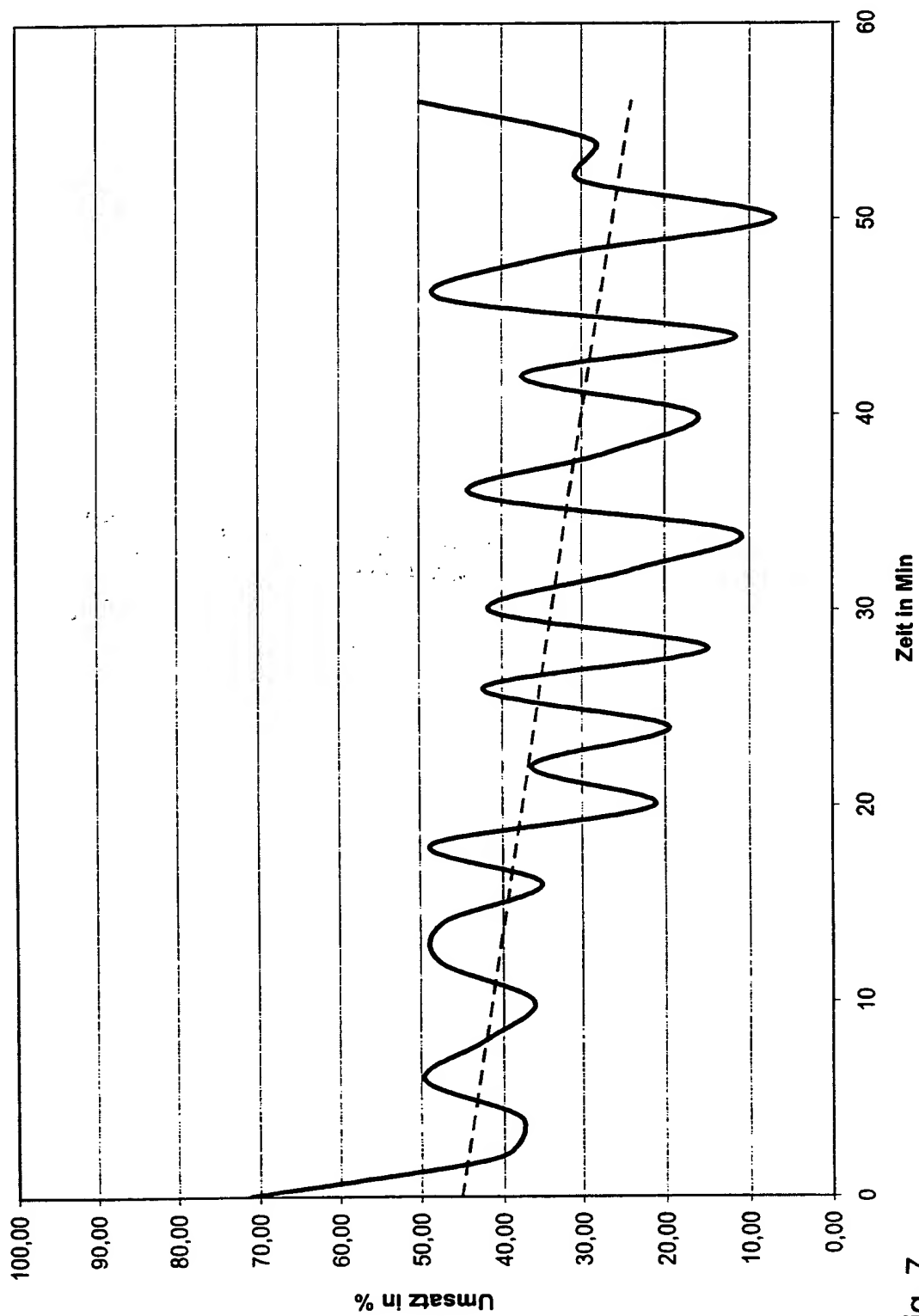


Fig. 7

**BEST AVAILABLE COPY**

Umsätze im Dauerversuch

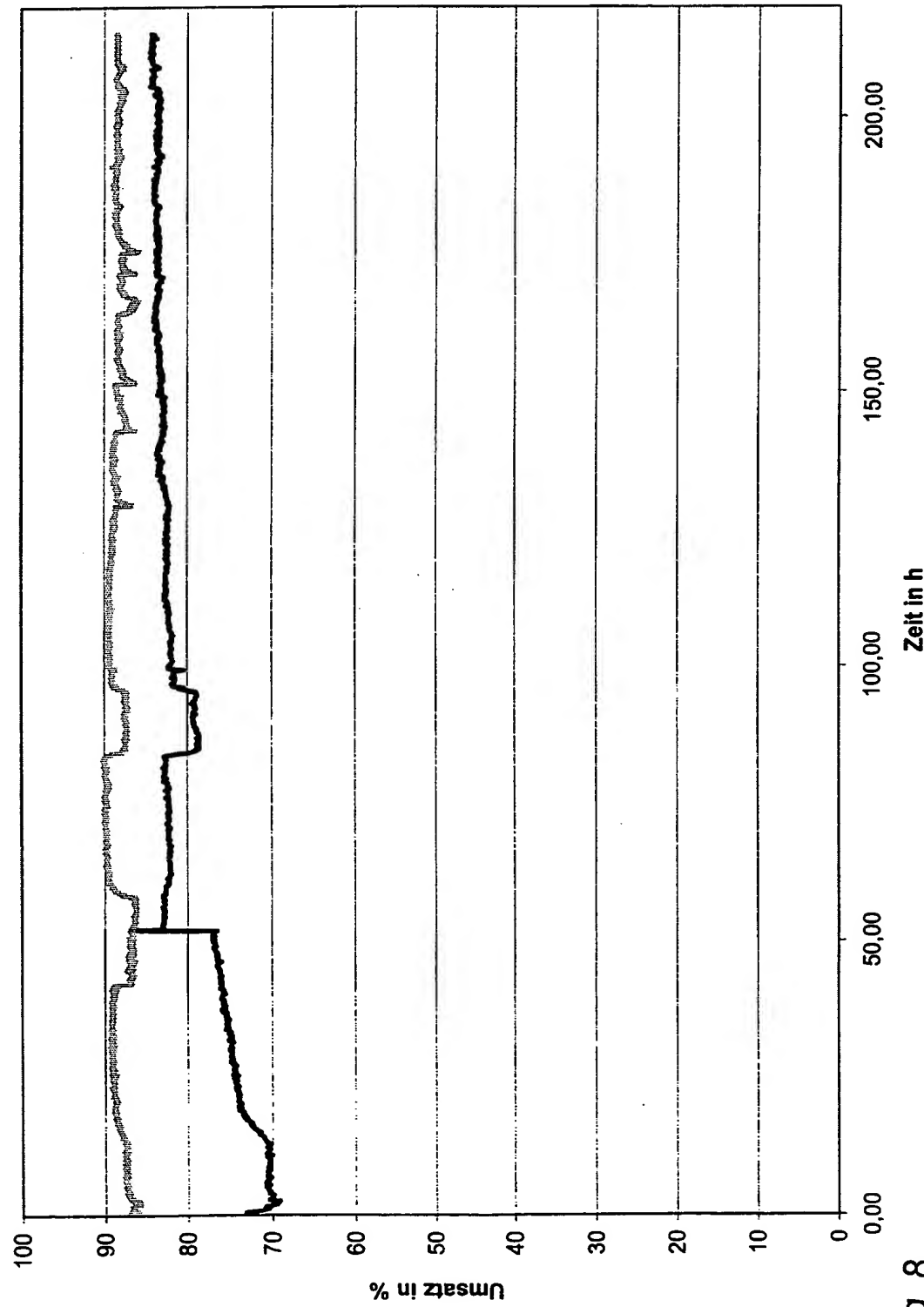


Fig. 8

**BEST AVAILABLE COPY**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01914

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J37/34 C25D5/18 H01M4/88 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C25D H01M B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 273 624 A (LAITINEN HERBERT A ET AL) 16 June 1981 (1981-06-16) column 3, line 7 - line 24 column 4, line 36 - line 50	1,9,15, 16
X	EP 0 106 197 A (IBM) 25 April 1984 (1984-04-25) page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 6	1,9
A	DE 195 32 170 A (PPV VERWALTUNGS AG) 6 March 1997 (1997-03-06)	
A	US 5 326 454 A (ENGELHAUPT DARELL E) 5 July 1994 (1994-07-05)	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 August 2000

Date of mailing of the international search report

31/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/01914

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4273624 A	16-06-1981	US 4378406 A	29-03-1983
EP 0106197 A	25-04-1984	US 4490219 A JP 59073050 A	25-12-1984 25-04-1984
DE 19532170 A	06-03-1997	NONE	
US 5326454 A	05-07-1994	US 5853897 A US 5817422 A	29-12-1998 06-10-1998



## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01914

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J37/34 C25D5/18 H01M4/88 B01D53/94

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C25D H01M B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 273 624 A (LAITINEN HERBERT A ET AL) 16. Juni 1981 (1981-06-16) Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 24 Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 50	1,9,15, 16
X	EP 0 106 197 A (IBM) 25. April 1984 (1984-04-25) Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 6	1,9
A	DE 195 32 170 A (PPV VERWALTUNGS AG) 6. März 1997 (1997-03-06)	
A	US 5 326 454 A (ENGELHAUPT DARELL E) 5. Juli 1994 (1994-07-05)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderteicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderteicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONALEFORSCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01914

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied( r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4273624 A	16-06-1981	US 4378406 A	29-03-1983
EP 0106197 A	25-04-1984	US 4490219 A	25-12-1984
		JP 59073050 A	25-04-1984
DE 19532170 A	06-03-1997	KEINE	
US 5326454 A	05-07-1994	US 5853897 A	29-12-1998
		US 5817422 A	06-10-1998

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

9/937377

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

4

Applicant's or agent's file reference P033547/WO/1	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/01914	International filing date (day/month/year) 04 March 2000 (04.03.00)	Priority date (day/month/year) 23 March 1999 (23.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 37/34		
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 23 September 2000 (23.09.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**BEST AVAILABLE COPY**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/01914

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 2-12, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages 1,1a, filed with the letter of 22 February 2001 (22.02.2001).
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-12, filed with the letter of 22 February 2001 (22.02.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1-5, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**BEST AVAILABLE COPY**

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/01914

Therefore the present Claims 1 to 12 fulfil the requirements of PCT Article 33(3) (inventive step).

**BEST AVAILABLE COPY**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/01914

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1) Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 106 197,

D2: US-A-4 273 624,

D3: JP-A-08 134 682,

D4: JP-A-07 80 327.

2) The method for producing a catalyst according to Claim 1 differs from that of D3 and D4 in that electrical direct voltage, onto which alternating voltage is superimposed, is applied between a substrate and a counter-electrode such that the sign of the total voltage of both direct and alternating voltage does not change.

Therefore, the present Claims 1 to 12 fulfil the requirements of PCT Article 33(2) (novelty).

The new method allows for optimizing deposition parameters (cluster size and morphology).

**BEST AVAILABLE COPY**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

## PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P033547/WO/1	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/01914	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J37/34		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I ☒ Grundlage des Berichts
  - II ☐ Priorität
  - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 23/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Van Iddekinge, R Tel. Nr. +49 89 2399 8346 

**BEST AVAILABLE COPY**

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

2-12 ursprüngliche Fassung

1,1a eingegangen am 22/02/2001 mit Schreiben vom 15/02/2001

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12 eingegangen am 22/02/2001 mit Schreiben vom 15/02/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1-5 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

**BEST AVAILABLE COPY**

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**BEST AVAILABLE COPY**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 1). Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1=EP-A-106197

D2=US-A-4273624

D3=JP-A-8 134682

D4=JP-A-7 80327

- 2). Das Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß Anspruch 1 unterscheidet sich von dem aus D3 oder D4 dadurch, daß zwischen Substrat und Gegenelektrode eine elektrische Gleichspannung angelegt wird, der eine Wechselspannung überlagert ist, daß das Vorzeichen der Summenspannung aus Gleich- und Wechselspannung nicht wechselt.

Die geltenden Patentansprüche 1 bis 12 erfüllen daher die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT (Neuheit).

Das neue Verfahren erlaubt eine Optimierung der Abscheideparameter (Clustergröße und Morphologie).

Die geltenden Patentansprüche 1 bis 12 erfüllen daher die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT (erfinderischer Tätigkeit).

**BEST AVAILABLE COPY**

Neue Seite 1

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators.

Aus der Offenlegung JP-A-08 134 682 ist ein Elektroplattierverfahren zur Beschichtung eines metallischen Substrats mit einer glatten Edelmetallschicht beschrieben, bei dem ein eisenhaltiges Substrat mit einem Platinüberzug versehen wird. Aus der Patentschrift DE 197 32 170 C2 ist ein Verfahren bekannt, ein keramisches SiC-Substrat örtlich selektiv mit einem Platinüberzug zu überziehen, dessen Oberfläche sich der rauhen Keramikoberfläche anpaßt, indem eine Gleichspannung zwischen das Substrat und eine Gegenelektrode angelegt wird. Das beschichtete Substrat wird anschließend bei erhöhter Temperatur über 400°C behandelt.

Aus der EP-A-106 197, von der die Erfindung ausgeht, ist ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer porösen Platinschicht bekannt. Dabei wird die Schicht auf einem Kohlenstoff- oder Halbleitersubstrat abgeschieden. Dabei wird einmalig ein hoher Spannungspuls zwischen Substrat und Gegenelektrode gegeben, so daß Keime auf dem Substrat abgeschieden werden. Anschließend folgt ein langer Puls bei niedrigerer Spannung, bei dem ein Keimwachstum erfolgt. Aus der US-A-4,273,624 ist ein Elektroplattierverfahren bekannt, bei dem eine dünne, geschlossene Platinschicht auf einem SnO<sub>2</sub>-Substrat abgeschieden wird. Aus der JP-A-7 80 327 ist ein Katalysator bekannt, bei dem ein metallisches Substrat mit einer dünnen, porenfreie Edelmetallschicht überzogen ist. Durch die Porenfreiheit zeichnet sich der Katalysator durch eine hohe Sauerstoffresistenz aus.

GEAENDERTES BLATT

**BEST AVAILABLE COPY**

## Ergänzungsseite 1a

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Beschichtung eines metallischen Substrates anzugeben, welches die Abscheidung eines Edelmetalls mit großer Oberfläche und guter Haftfestigkeit auf einem Substrat ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des unabhängigen Anspruchs gelöst.

Erfindungsgemäß wird eine Schicht aus katalytisch aktivem metallischem Material mittels elektrochemischer Abscheidung auf einem Metallsubstrat abgeschieden, wobei das Substrat in einen Elektrolyten getaucht ist, welcher das katalytisch aktive metallische Material enthält

**BEST AVAILABLE COPY**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, wobei katalytisch aktives Material (6, 6.1) als poröse oder unzusammenhängende Schicht auf einem Substrat (4) abgeschieden wird, indem das Substrat (4) in einen Elektrolyten (5) getaucht wird, welcher das katalytisch aktive Material (6) enthält und Spannung zwischen dem Substrat (4) und einer Gegenelektrode (3) angelegt wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß das katalytisch aktive Material (6, 6.1) auf einem metallischen Substrat (4) abgeschieden wird, und

daß zwischen Substrat (4) und Gegenelektrode (3) eine elektrische Gleichspannung ( $V_{ac}$ ) angelegt wird, der eine Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) so überlagert ist, daß das Vorzeichen der Summenspannung aus Gleich- und Wechselspannung ( $V_{ac}$ ,  $V_{ac}$ ) nicht wechselt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Gleichspannung ( $V_{ac}$ ) mindestens dem Abscheidepotential des katalytisch aktiven Materials (6, 6.1) entspricht.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat (4) an seiner zu beschichtenden Oberfläche (4.1) vor der Abscheidung mit einer vorgegebenen Oberflächenrauigkeit versehen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Oberflächenrauigkeit im Bereich von  $0,3 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$  liegt.

**BEST AVAILABLE COPY**



5. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das katalytisch aktive Material (6) als im wesentlichen kugelförmige Metallcluster (6.1) abgeschieden wird, indem der Wechselspannungsanteil ( $V_{ac}$ ) mit einer Frequenz oberhalb von 50 Hz angelegt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das katalytisch aktive Material (6) als im wesentlichen dendritische Metallcluster (6.1) abgeschieden wird, indem der Wechselspannungsanteil ( $V_{ac}$ ) mit einer Frequenz zwischen 5 und 50 Hz angelegt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als katalytisch aktives Material (6) ein Edelmetall oder eine Mischung von Edelmetallen und/oder katalytisch aktiven Materialien verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß aus einer Lösung einer Platinverbindung in 0,1 m  $H_2SO_4$  mit einem Platingehalt von etwa 0,1 g/l auf einem Edelstahlsubstrat im wesentlichen kugelförmige Platin-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat (4) und Gegenelektrode (3) eine modulierte Spannung aus einer Überlagerung einer Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von etwa 1,3 Volt mit einer Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{pp}$ ) von 0,3-1 Volt und einer Frequenz von 50-100 Hz angelegt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß aus einer Lösung einer Platinverbindung in 0,1 m  $H_2SO_4$  mit einem Platingehalt von etwa 0,1 g/l auf einem Edelstahlsubstrat

**BEST AVAILABLE COPY**

im wesentlichen dendritische Platin-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat (4) und Gegenelektrode (3) eine modulierte Spannung aus einer Überlagerung einer Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von etwa 1,3 Volt mit einer Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{pp}$ ) von 0,3-1 Volt und einer Frequenz von 5-15 Hz angelegt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß aus einer Lösung einer Rhodiumverbindung in 0,1 m  $H_2SO_4$  mit einem Rhodiumgehalt von etwa 0,2 g/l auf einem Edelstahlsubstrat (4) im wesentlichen dendritische Rhodium-Cluster abgeschieden werden, indem zwischen Edelstahlsubstrat und Gegenelektrode (3) eine Gleichspannung ( $V_{dc}$ ) von 1,4-1,6 Volt angelegt und eine Wechselspannung ( $V_{ac}$ ) mit einem Spannungshub ( $V_{pp}$ ) von 0,3-1,5 Volt und einer Frequenz von 5-15 Hz überlagert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Größe der Platincluster zwischen 2 nm und 1  $\mu m$  liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Gegenelektrode (3) durch platinisiertes Titan gebildet wird.

**BEST AVAILABLE COPY**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>P033547/WO/1</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/01914</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>23/03/1999</b>
Anmelder  <b>DAIMLERCHRYSLER AG</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

**BEST AVAILABLE COPY**

## PCT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 23 October 2000 (23.10.00)	
International application No. PCT/EP00/01914	Applicant's or agent's file reference P033547/WO/1
International filing date (day/month/year) 04 March 2000 (04.03.00)	Priority date (day/month/year) 23 March 1999 (23.03.99)
Applicant BERGINGER, Andreas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
23 September 2000 (23.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
\_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer R. E. Stoffel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**BEST AVAILABLE COPY**



5/PMTS

09/937377  
JCOB Rec'd PCT/PTO 24 SEP 2001DaimlerChrysler AG  
StuttgartREPLACED BY  
ART 34 AMDT5      Process for producing a catalytic converter

The invention relates to a process for producing a catalytic converter.

- 10      The disclosure JP-A-08 134 682 has described an electroplating process for coating a metallic substrate with a smooth precious metal layer, in which an iron-containing substrate is provided with a platinum covering. The patent DE 197 32 170 C2 has disclosed a
- 15      process for covering a ceramic SiC substrate in a locally selective manner with a platinum covering, the surface of which matches the rough ceramic surface, as a result of a direct voltage being applied between the substrate and a counterelectrode. The coated substrate
- 20      is then treated at elevated temperature of over 400°C.

The object of the invention is to provide a process for coating a metallic substrate which allows the deposition of a precious metal with a large surface

25      area and good adhesion to a substrate.

This object is achieved by the features of the independent claim.

- 30      According to the invention, a layer of catalytically active metallic material is deposited on a metal substrate by means of electrochemical deposition, the substrate being immersed in an electrolyte which contains the catalytically active metallic material and
- 35      voltage being applied between the substrate and a counterelectrode, an electric direct voltage on which an alternating voltage is superimposed being applied between substrate and counterelectrode, and the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**